Über

Dichlortoluole und Dichlorbenzoë-Säuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der academischen Doctorwürde

der

hohen naturwissenschaftlichen Facultät Tübingen

vorgelegt von

CARL KLOTZ

aus Stuttgart.

Stuttgart.

Druck der Vereins-Buchdruckerei.

Herrn

Prof. Dr. Carl Seubert

in dankbarer Verehrung

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550006_0021

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Lothar Meyer, der mir während meiner ganzen Studienzeit das regste Interesse und die lebhafteste Theilnahme bewies, unter dessen steter Einsicht und Kenntnissnahme vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, meinen innigen Dank auszusprechen, ist mir eine angenehme Pflicht.

Herrn Dr. Lellmann, dessen wirksamer Unterstützung in Rath und That ich mich während der Ausführung dieser Arbeit fortgesetzt zu erfreuen hatte, bin ich gleichfalls für alle Zeit dankbar verbunden.

Ueber Dichlortoluole und Dichlorbenzoësäuren.

Die dichlorirten Abkömmlinge der Benzoësäure sind schon vielfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, insbesondere haben sich Beilstein und Kuhlberg, Claus, Pfeifer und Thiel, deren Arbeiten in den Annalen der Chemie und Pharmacie und in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft niedergelegt sind und Rich. Schultz in seiner Inaugural-Dissertation [1]) damit beschäftigt, doch sind mit Sicherheit nur die unsymmetrische o-Dichlorbenzoësäure $C_6H_3\begin{cases}(1)\,COOH\\(3)\,Cl\\(4)\,Cl\end{cases}$ und eine sogenannte β-Dichlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt 150° oder 156° C. bekannt. Dass auch unter dieser β-Dichlorbenzoësäure zwei verschieden constituirte Körper begriffen sein müssten, hat Beilstein [2]) schon ausgesprochen, da die β-Dichlorbenzoësäure nicht das einzige Product der Einwirkung von Chlor auf o-Chlorbenzoësäure sei. Der höchste von Beilstein für die β-Dichlorbenzoësäure beobachtete Schmelzpunkt war 150° C., während Claus und Pfeifer stets 156° C. gefunden haben; letzteres hat Schultz später bestätigt und daher die Uebereinstimmung der von ihm dargestellten Säure mit der β-Dichlorbenzoësäure von Beilstein als „wohl keinem Zweifel ausgesetzt" angenommen.

Am Schlusse seiner Arbeit, in welcher er noch einer dritten von ihm erhaltenen Säure, einer γ-Dichlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt 126,5° Erwähnung thut, schlägt Schultz die Darstellung einer Dichlorbenzoësäure vor, „welche die Chloratome unter sich in genau bestimmter

---

[1]) Tübingen, 1877; Liebig's Ann. 187, 260.

[2]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, VIII. 815.

Stellung enthielte;“ der von ihm angegebene Weg hat jedoch nicht zum Ziele geführt.

Die Methoden nun, nach welchen die verschiedenen Dichlorbenzoësäuren erhalten worden waren, hatten keinen sicheren Anhaltspunkt für die Bestimmung des chemischen Orts der Chloratome gegeben. Es wurde daher auf Anrathen von Herrn Dr. Lellmann von vornherein auf eine Gewinnung der Dichlortoluole, von denen mit Sicherheit nur das (a-) o-Dichlortoluol dargestellt, die übrigen in mehr oder minder reinem Zustand nur im Gemisch mit einander bekannt sind, durch directes Chloriren von Toluol verzichtet und von anderen Toluolderivaten bekannter Constitution auf dem Diazowege zu den Dichlortoluolen zu gelangen gesucht; durch Oxydation derselben mussten die entsprechenden Dichlorbenzoësäuren erhalten werden können.

Die folgenden Aufzeichnungen mögen ein Bild dieses allerdings weitläufigeren aber aussichtsvolleren Weges geben.

I.

Unsymmetrisches o-Dichlortoluol

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ CH_3\\(3)\ Cl\\(4)\ Cl\end{cases}$$

und

Unsymmetrische o-Dichlorbenzoësäure

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ COOH\\(3)\ Cl\\(4)\ Cl\end{cases}$$

Das käufliche p-Toluidin (2 Kilogr.) der Bad. Anilin- und Sodafabrik wurde sorgfältig auf Fliesspapier abgepresst, um es von etwa anhängendem o-Toluidin zu befreien, und acetylirt, indem je 500 gr p-Toluidin mit 250 gr Essigsäureanhydrid und 100 gr Eisessig mehrere Stunden erhitzt wurden, das flüssige Product heiss ausgegossen, erkalten gelassen und mit Salzsäure gewaschen, zeigte nach dem Absaugen und Trocknen den richtigen Schmelzpunkt des p-Acettoluids 147°.

Mehrere im kleinen vorgenommene Chlorirungen liessen es passend erscheinen, mit Portionen von etwa 50 gr p-Acettoluid gelöst in 300 gr Eisessig zu operiren.

Merkwürdigerweise waren jedoch unter gleichen, äusseren Bedingungen fast bei jeder chlorirten Portion die Resultate verschieden.

Anfänglich leitete ich Chlor in die in einem Kolben befindliche, durch Kochsalz und Eis gekühlte Lösung, was sich aber wegen des raschen Erstarrens des Eisessigs und dadurch veranlassten Verstopfens der Chlorzuleitungsröhre als unzweckmässig erwies.

Es wurde desshalb nur mit Eiswasser gekühlt, wobei sich nach vielen Versuchen herausstellte, dass die Beobachtung der Gewichtszunahme und Abbrechen des Chlorstroms, wenn das berechnete Gewicht erreicht war, überflüssig sei. Es chlorirte sich ja unzweifelhaft auch der

Eisessig und die Wägung war damit trügerisch oder es entwich die bei der Reaction sich bildende Salzsäure, was bei der im Kolben herrschenden Reactionstemperatur von 20—30° C. immerhin möglich war und dann wurde zuviel Chlor eingeleitet.

Ein Anhaltspunkt konnte jedoch nach etwa 40 Versuchen gewonnen werden: gegen das Ende der Reaction treten in der im Verlauf derselben dunkelroth gewordenen Lösung krystallinische Flocken auf und nach kurzer Zeit erstarrt der ganze Inhalt des Kolbens zu einem steifen Krystallbrei; wird durch Erwärmung (was durch einfaches Herausnehmen des Kolbens aus dem Eiswasser schon bewirkt werden kann) das Erstarren verhindert, so findet weitere Substitution von Chlor statt, eine Methode, die übrigens zur Darstellung des Dichlorderivats durchaus ungeeignet ist.

Das Chlorirungsproduct wurde bei den ersten Versuchen sofort nach Beendigung der Reaction (wenn also der oben beschriebene Zustand des Erstarrens eingetreten war) mit Wasser versetzt, was theilweise Verflüssigung des erstarrten Products und eine ölige, schmierige, braunrothe Ausscheidung zur Folge hatte. Bei längerem Zusammenstehen mit Wasser und namentlich beim Zerreiben und Kneten damit machte diese ölige Consistenz einer sandig-krystallinischen Platz. Durch Lösen in Alkohol, was mit dunkelbrauner Farbe erfolgte, und Kochen mit Thierkohle wurden, aber immer erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren, hübsche Krystallnadeln erhalten.

Beim Chloriren im Kolben ergaben sich jedoch insoferne häufig Unannehmlichkeiten, als der erstarrte Krystallkuchen nicht leicht aus den Gefässen entfernt werden konnte; die weiteren Chlorirungen wurden daher in Bechergläsern vorgenommen, was bei der Begierde des in Eisessig gelösten p-Acettoluids, Chlor zu verschlucken, immer erst gegen Beendigung der Reaction durch entweichendes freies Chlor gefährlich wurde.

Doch auch auf diese Weise gelang es nicht, den Gang der Reaction in gewünschtem Sinne zu leiten, da trotzdem und namentlich dann, wenn das Reactionsproduct zu lange Zeit mit Wasser in Berührung war, fast ausschliesslich, statt des gechlorten Acettoluids das Chlorhydrat des Chlortoluidins entstand; ausserdem, aber meist in geringer Menge, das Dichlorderivat.

Statt des ebenfalls versuchten, aber als unzweckmässig gefundenen,

directen Umkrystallisirens aus Alkohol (wobei der Eisessig das Krystallisiren verhindert und Nebenproducte harziger und öliger Natur mit in Lösung gehen) war es meistens von gutem Erfolg, das Chlorirungsproduct durch anhaltendes, scharfes Absaugen des Eisessigs von demselben zu befreien. Aus den abgesaugten Laugen fällte hiebei Wasser stets nur unbedeutende Mengen. Indessen gab es beim Absaugen des Eisessigs bei der Erstarrungstemperatur desselben Schwierigkeiten.

Das auf die angegebenen Arten mit wechselndem Erfolg und in äusserst schlechter Ausbeute gewonnene Product sollte sich nun durch den Schmelzpunkt mit dem von Wroblevsky[1]) erhaltenen identisch erweisen.

Analyse (Chlorbestimmung nach Carius)

Angewandte Substanz = 0·2615 gr

Gefundenes Chlorsilber = 0·2067 „

Gefunden 19,54 % Chlor, berechnet 19,43 % Chlor.

Bei dem durch vorstehende Analyse als rein erkannten m-Chlor-p-Acettoluid

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\,CH_3\\(3)\,Cl\\(4)\,NH\cdot COCH_3\end{cases}$$

fand ich indessen stets den Schmelzpunkt bei 114—115° liegend, statt bei 99° C. wie Wroblevsky[2]) angiebt, der sich übrigens auch über die Schwierigkeiten mit Chlor zu arbeiten beklagt.

Zur Erklärung der Differenz der Schmelzpunkte wurde der Versuch gemacht, zwei Portionen (je 20 gr) in der von Wroblevsky[3]) angegebenen Weise zu chloriren mit der Modification, dass, statt die berechnete Menge Chlor in das in Wasser suspendirte p-Acettoluid einzuleiten, Chlorwasser von bestimmtem Chlorgehalt angewendet wurde. In einem die für 20 gr berechnete Menge Chlorwasser enthaltenden Kolben wurde das p-Acettoluid langsam unter Umschütteln eingetragen. Nach längerem Stehen trat Geruch nach unterchloriger Säure auf, ausserdem schien das Reactionsproduct (?) noch die krystallinische Structur des

[1]) Annalen 168. 196.
[2]) Annalen 168. 152.
[3]) Annalen, 168. 196.

p-Acettoluids zu besitzen. Eine versuchte Schmelzpunktsbestimmung und andere Anzeichen ergaben, dass überhaupt keine gechlorte Acetverbindung mehr vorlag, was sich mit der Angabe Wroblevsky's wohl decken dürfte, dass sich das m-Chlor-p-Acettoluid schon mit ganz schwacher Salzsäure, die ja bei der Einwirkung von Chlor auf p-Acettoluid auch entsteht, in das Chlorhydrat der Basis umsetze.

Versuche auf in Eisessig gelöstes p-Toluidin, auf p-Toluidinsulfat und auf p-Toluidinchlorhydrat mit Chlor einzuwirken, blieben erfolglos oder lieferten höchstens nur ölige, harzige Producte, die zu weiterer Behandlung nicht einluden, während ja der Eintritt der Nitrogruppe in das Toluidin bei Anwesenheit von Schwefelsäure so gut erfolgt.[1])

Für die Darstellung des m-Chlor-p-Toluidins, auf die es mir hauptsächlich ankam, war es ja auch nicht unbedingt nothwendig, von der Acetverbindung auszugehen, und da das Chlorhydrat des m-Chlor-p-Toluidins beim Chloriren von p-Acettoluid doch entstand, wurde bei ferneren Versuchen das Entstehen desselben begünstigt und angestrebt, d. h. das Chlorirungsproduct wurde nach dem Entfernen des Eisessigs mit Salzsäure gekocht. Das Chlorhydrat krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in langen harten Nadeln, in kochendem, reinem Wasser erleidet es theilweise Zersetzung.

Durch Soda wurde aus der Lösung dieses Salzes die Basis abgeschieden, welche mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und damit destillirt als gelbliches Oel erhalten wurde; dasselbe hat einen schwachen, nicht gerade unangenehmen Geruch, siedet bei 218—219° C. (uncorr.) Barometerstand 732 mm, erstarrt bei 0° bis — 1° zu einer weissen Krystallmasse, welche bei + 7° wieder schmilzt, zu einem fast farblosen, stark lichtbrechenden Oel, das sich bei längerem Stehen nur unbedeutend gelblich färbt.

Zur Darstellung des Dichlortoluols wurde eine grössere Menge der Basis wieder in ihr Chlorhydrat verwandelt; ein kleiner Theil wurde acetylirt und die Acetverbindung aus Alkohol umkrystallisirt; es resultirten schöne, sternförmig gruppirte helle Nadeln, die wie das durch directes Chloriren von p-Acettoluid gewonnene Product den Schmelzpunkt 115° zeigten.

[1]) Berichte d. deutschen chem. Ges. XVII. 263.

Um von dem m-Chlor-p-Toluidinchlorhydrat zum (a-) o-Dichlortoluol zu gelangen, war statt der sonst üblichen auch nicht vortheilhaften [1]) Methode der Ersetzung der Amidogruppe durch Chlor: Fällung des Diazosalzes mit Platinchlorid, Salzsäure und Aethylalkohol, Trocknen des Niederschlags und Glühen mit Soda, von Herrn Dr. Lellmann der Vorschlag gemacht worden, das m-Chlor-p-Toluidinchlorhydrat in Eisessig zu lösen, Kaliumnitrit zuzufügen und, um die Bildung von Kresol zu vermeiden, keine concentrirte, wässrige Lösung von Salzsäure, sondern getrocknetes Chlorwasserstoffgas anzuwenden und einzuleiten.

Während der Ausführung der Vorarbeiten zu vorliegenden Untersuchungen veröffentlichte Sandmeyer [2]) ein Verfahren zur Ersetzung der Amidogruppe durch Halogene, welches gute Resultate versprach, was sich auch in der Folge bestätigte.

Nach dieser Methode wurden 5,6 gr m-Chlor-p-Toluidinchlorhydrat in 5,6 gr concentrirter Salzsäure unter Zusatz von 20 gr Wasser mit 2,3 gr Natriumnitrit gelöst in 6 gr Wasser diazotirt unter starkem Abkühlen. Die Diazochloridlösung wurde in 15 gr kochende, nach der von Sandmeyer gegebenen Vorschrift bereitete Kupferchlorürlösung langsam eingetragen, wobei sich ein gelber Niederschlag bildete, der beim Kochen nach kurzer Zeit verschwand und unter ziemlich energischer Stickstoffentwicklung in ein hellbraunes Oel übergieng.

Die Reaction gieng sehr elegant und glatt von Statten, es wurde deshalb sofort mit der fünffachen Menge weiter gearbeitet. Das so erhaltene Oel wurde unter Einleiten von Wasserdampf destillirt, das Destillat vom Wasser getrennt und mit Natronlauge geschüttelt, um etwa gebildetes Kresol zu entfernen, sodann von Neuem mit Wasser gewaschen und mit geschmolzenem Chlorcalcium versetzt. Nach zweitägigem Stehen schien das Dichlortoluol trocken und wurde fractionirt.

Die Hauptmenge gieng zwischen 192° und 203° über, eine weitere Fraction ergab zwischen 200° und 201° die grösste Menge, wobei das Thermometer lange Zeit constant auf 200,5° stehen blieb, so dass der Siedepunkt des (a-) o-Dichlortoluols

---

[1]) Annalen 168. 196.

[2]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XVIII. 1633.

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ CH_3\\(3)\ Cl\\(4)\ Cl\end{cases}$$

zu 200,5 (uncorr.) Barometerstand 741 mm angenommen werden kann. Das (a-) o-Dichlortoluol ist eine stark lichtbrechende, farblose, bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit.

Eine Chlorbestimmung der Substanz gelang nicht, wie die nachfolgenden Zahlen ergeben, was wohl an der schwierigen, weiteren Zersetzung der durch concentrirte Salpetersäure gebildeten Nitrodichlorbenzoësäure selbst bei Anwesenheit von Silbernitrat liegen mag (cfr. Peltzer, Annalen 146. 301. Unanwendbarkeit der Carius'schen Methode bei Dijod-p-Oxybenzoësäure).

I. Nach zweitägigem Erhitzen auf 220°.

Angewandte Substanz = 0·2898 gr

Gefundenes Chlorsilber = 0·4508 „

Gefunden 38,80 % Chlor;

II. Nach viertägigem Erhitzen auf 220°.

Angewandte Substanz = 0·1570 gr

Gefundenes Chlorsilber = 0·2697 „

Gefunden 42,48 % Chlor;

III. Nach viertägigem Erhitzen auf 220°.

Angewandte Substanz = 0·2165 gr

Gefundenes Chlorsilber = 0·3640 „

Gefunden 41,57 % Chlor, während sich für die Formel $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Cl_2$ 44,06 % Chlor berechnen.

Es wurde daher eine Verbrennung des Dichlortoluols mit Bleichromat ausgeführt

0·2716 gr Substanz ergaben

0·1032 gr Wasser entsprechend 0·01147 gr H,

0·5233 „ Kohlensäure „ 0·14264 „ C;

Gefunden H = 4,23 % berechnet 3,74 %

„ C = 52,51 „ „ 52,19 „

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts des (a-) o-Dichlortoluols hatte Herr Prof. Dr. Lothar Meyer die Güte, mir ein geeignetes Pyknometer zu construiren. Das spezif. Gewicht des (a-) o-Dichlortoluols ist

1,2512 bei 20° C. gegen Wasser von 20° C. (Zu
1,234 „ 21° wurde es von Beilstein und Kuhlberg, zu
1,259 „ 18,4°, = 1,2518 bei 16° von Aronheim und Dietrich bestimmt.)

Die Oxydation des Dichlortoluols zu der entsprechenden Dichlorbenzoësäure mittelst Chromsäure sollte nach Beilstein[1]) nicht leicht vor sich gehen, daher wurde versucht, das erhaltene Dichlortoluol mit Salpetersäure (4 Vol. concentrirte Salpetersäure : 9 Vol. Wasser) zu oxydiren, wobei beide Flüssigkeiten in einem Kölbchen erhitzt wurden, unter Anwendung eines Rückflusskühlers und Einleiten von Kohlensäure, da beim Kochen Siedeverzögerung und starkes Stossen sich unliebsam bemerkbar machten. Es erfolgte keine Oxydation. Deshalb wurde das Oxydationsgemisch in ein Rohr eingeschlossen und 2 Tage lang auf 130—140° erhitzt, wobei die Oxydation leicht und beinahe vollständig vor sich gieng. Der Röhreninhalt war durch Oxyde des Stickstoffs bläulich gefärbt und bestand im Uebrigen aus langen, weissen Nadeln. Beim Oeffnen zeigte sich erheblicher Druck und Geruch nach Dichlortoluol, es wurde mit Wasser verdünnt und filtrirt, hierauf bis zur klaren Lösung mit Soda versetzt und im Dampfstrom destillirt zur Entfernung von unangegriffenem Dichlortoluol. Der Destillationsrückstand — dichlorbenzoësaures Natron — wurde filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure versetzt, worauf sich weisse Flocken ausschieden, welche ohne weitere Reinigung durch Umkrystallisiren nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen den Schmelzpunkt 196° zeigten, also wohl der Beilstein'schen Säure vom Schmelzpunkt 201° entsprechen dürften. Die (a-) o-Dichlorbenzoësäure

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ COOH\\(3)\ Cl\\(4)\ Cl\end{cases}$$

sublimirt unzersetzt in langen, weissen Nadeln, welche bei 201° schmelzen.

Es handelte sich bei dieser vielfach schon dargestellten und characterisirten Säure weniger um diese selbst als um das betreffende Dichlortoluol, welches bis jetzt wahrscheinlich nur im Gemisch mit einem oder mehreren andern Dichlortoluolen erhalten worden war, eine Analyse derselben und Darstellung von Salzen konnten daher füglich unterbleiben.

[1]) Annalen 152. 224.

II.

Unsymmetrisches m-Dichlortoluol

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ CH_3\\(2)\ Cl\\(4)\ Cl\end{cases}$$

und

Unsymmetrische m-Dichlorbenzoësäure

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ COOH\\(2)\ Cl\\(4)\ Cl\end{cases}$$

Das Ausgangsmaterial zu dieser Säure bildete das p-Nitrotoluol, welches von Trommsdorf in Erfurt bezogen war.

Wird p-Nitrotoluol mit 1 Mol. Antimonpentachlorid erhitzt, so tritt wie Lellmann[1]) nachgewiesen hat, das substituirende Chloratom in die Ortho-Stellung zur Methyl- bezw. Meta-Stellung zur Nitro-Gruppe.

Es wurden 500 gr p-Nitrotoluol in 5 Portionen zu 100 gr mit je 220 gr Antimonpentachlorid auf dem Babo'scheu Bleche 2 Stunden gelinde erhitzt, das flüssige Product in ein Gefäss mit kalter, concentrirter Salzsäure gegossen und so lange mit Salzsäure gewaschen, bis Wasser keine milchige Ausscheidung von Oxychloriden oder Pyroantimonsäure mehr erzeugte; das feste Chlornitrotoluol wurde sodann mit Wasserdampf aus einer kupfernen Destillirblase mit Rückflussvorrichtung[2]) destillirt. Nach dem Krystallisiren aus Alkohol wurden 380 gr o-Chlor-p-Nitrotoluol

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ CH_3\\(2)\ Cl\\(4)\ NO_2\end{cases}$$

vom richtigen Schmelzpunkt 65,5° erhalten. Hievon wurden 200 gr in zwei Kolben mit je 200 gr Zinn und reiner schwefelsäure-freier Salzsäure erhitzt bis zur klaren Lösung. Statt das Zinndoppelsalz mit Schwefelwasserstoff zu zerlegen, was unangenehm und zeitraubend ist, wurde es mit roher Soda behandelt (Wroblevsky[3]) empfiehlt in ähnlichem Falle Kalkmilch) und im Dampfstrom destillirt. Die so erhaltene Basis hatte

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, Bd. XVII. 534.

[2]) Cfr. Lellmann, Ann. 221. p. 6.

[3]) Cfr. Lellmann, Ann. 221. pag. 6.

die von Lellmann beschriebenen Eigenschaften, erstarrte bei + 10° bis 12°, schmolz bei 27° und siedete bei 237—238,5° Barometerstand 734 mm. Für die Diazotirung wurde das Chlorhydrat

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ CH_3\\(2)\ Cl\\(4)\ NH_2\cdot HCl\end{cases}$$

dargestellt, welches in schönen langen Krystallen erhalten wurde.

In denselben Gewichtsverhältnissen wie beim (a-) o-Dichlortoluol beschrieben, wurde das o-Chlor-p-Toluidinchlorhydrat in das Diazochlorid und dieses durch Eintragen in kochende Kupferchlorürlösung in das (a-) m-Dichlortoluol übergeführt. Nach der Destillation mit Wasserdampf wurde das Product mit Natronlauge geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Es fand sich der Siedepunkt 194° (uncorr.) Barometerstand 745 mm. (Die Ausbeute betrug 17 gr reines fractionirtes Dichlortoluol aus 50 gr Chlortoluidin.)

Das (a-) m-Dichlortoluol

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ CH_3\\(2)\ Cl\\(4)\ Cl\end{cases}$$

ist eine schwere, wasserhelle, stark lichtbrechende, wohlriechende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht

1,24597 bei 20° C. gegen Wasser von 20° C.

Nach sechstägigem Erhitzen der Substanz mit Salpetersäure und Silbernitrat auf 220° zur Bestimmung des Chlorgehalts ergab sich:

Angewandte Substanz = 0·1700 gr
Gefundenes Chlorsilber = 0·2920 „

Gefunden 42,47 % Chlor, berechnet 44,06 %
also war auch hier eine vollkommene Zerstörung der Substanz nicht gelungen.

Eine mit Bleichromat ausgeführte Verbrennung des Dichlortoluols ergab, dass die Substanz rein sei:

0·4422 gr Substanz lieferten
0·1562 gr Wasser entsprechend 0·01737 gr H,
0·8416 „ Kohlensäure „ 0·22964 „ C.

Gefunden 3,92 % H, berechnet 3,74 %
„ 51,93 % C, „ 52,19 %

Von diesem Dichlortoluol wurden 3 gr mit Salpetersäure von der früher erwähnten Concentration in ein Rohr eingeschlossen und 3 Tage lang auf 130° bis 140° C. erhitzt; beim Destilliren des Natriumsalzes der entstandenen Säure mit Wasserdampf gieng eine beträchtliche Menge unangegriffenen Dichlortoluols über; demnach scheint die Oxydation hier weniger leicht von Statten zu gehen als beim (a-) o-Dichlortoluol. Der Destillationsrückstand mit Salzsäure gefällt, mit Wasser gewaschen, abgesaugt und getrocknet zeigte den Schmelzpunkt 158° C.

Um etwa bei der Oxydation gebildete Nitrodichlorbenzoësäure zu entfernen, wurde die Säure mit Zinnchlorür und Salzsäure erhitzt, wobei scheinbar nichts in Lösung gieng. Die Säure zeigte auch nach dieser Behandlung und Umkrystallisiren aus Alkohol — worin sie sehr leicht löslich ist, weshalb mit Wasser verdünnt werden muss — den Schmelzpunkt 158° C. Die (a-) m-Dichlorbenzoësäure

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\,COOH\\(2)\,Cl\\(4)\,Cl\end{cases}$$

sublimirt in langen weissen, biegsamen, zur Verfilzung neigenden Nadeln ohne Zersetzung.

Eine Chlorbestimmung der Säure mit Kalk, der, wie sich leider erst nachträglich herausstellte, nicht unbedeutend chlorhaltig war, ergab nach Abzug des Chlorgehalts des Kalks:

Angewandte Substanz = 0·3048 gr.
Gefundenes Chlorsilber = 0·4603 gr.

Gefunden 37,33 % Chlor, berechnet 36,76 %.

Das Baryumsalz dieser Säure wurde durch Neutralisation derselben beim Kochen mit Baryumcarbonat und Wasser in langen Nadeln krystallisirend gefunden.

Wasserbestimmung:

Angewandte Substanz	= 0·4955 gr
Nach 50 stündigem Stehen an der Luft	= 0·4953 „
„ 100 „ „ über Chlorcalcium	= 0·4868 „
„ 6 „ „ „ Schwefelsäure	= 0·4823 „

Nach 50 stündigem Stehen über Schwefelsäure = 0·4618 „
„ 1 „ Erhitzen auf 120° C. = 0·4430 „
„ 1 „ „ „ 125° C. = 0·4429 „
„ 1 „ „ „ 150° C. = 0·4424 „
„ 25 „ Stehen über Schwefelsäure = 0·4424 „

Hieraus berechnen sich 10,65 % Krystallwasser für $3^1/_2$ Mol. H_2O sind berechnet 10,86 % Krystallwasser, demnach kommt dem Baryum-(a-) m-Dichlorbenzoat folgende Formel zu

$$\left[C_6H_3\begin{cases}(1)\,COO\\(2)\,Cl\\(3)\,Cl\end{cases}\right]_2 Ba + 3\frac{1}{2}\,H_2O$$

Die Baryumbestimmung des entwässerten Salzes bestätigte diese Formel:

Angewandte Substanz = 0·4424 gr
Gefundenes Baryumsulfat = 0·1969 „
Gefunden Baryum 26,18 %, berechnet 26,33 %

Auf die Beziehungen zwischen dieser Säure und der β-Dichlorbenzoësäure von Beilstein und der von Schultz werde ich weiter unten zu sprechen kommen.

III.

Para-Dichlortoluol

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\,CH_3\\(2)\,Cl\\(5)\,Cl\end{cases}$$

und

Para-Dichlorbenzoësäure

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\,COOH\\(2)\,Cl\\(5)\,Cl\end{cases}$$

Dass beim Chloriren von o-Acettoluid das eintretende Chloratom zur Amidogruppe sich in die Para-Stellung begebe, hatte nach Analogie des

entsprechenden Bromderivates einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit; es wurde daher behufs Darstellung des p-Dichlortoluols die Chlorirung von o-Acettoluid unternommen.

Bei Anwendung des zu der Chlorirung von p-Acettoluid benutzten Verfahrens war wegen der leichteren Löslichkeit des o-Acettoluids eine geringere Menge Eisessig zur Lösung desselben nöthig und die ganze Reaction verlief ohne Dunkelfärbung der Substanz und anscheinend leichter und glatter als bei der Para-Verbindung. Auch hier wurde gegen Ende der Einwirkung Festwerden der Masse wahrgenommen und die Beobachtung der Gewichtsverhältnisse stellte sich ebenfalls als unnöthig und trügerisch heraus. Die Chlorirungen wurden fast ausschliesslich im Becherglas vorgenommen. Nach dem Absaugen des Eisessigs vom Chlorirungsproducte entstand beim Behandeln des Letzteren mit Wasser ein anfangs harziges, später erhärtendes, krystallinisches, in Alkohol ungemein leicht, mit rother Farbe sich lösendes Product, das erst auf Zusatz von Wasser in kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen aus Alkohol krystallisirte. Das sofort nach der Chlorirung mit Wasser behandelte Chlor-o-Acettoluid erfährt damit keinerlei Zersetzung. Aus Alkohol krystallisirt schmilzt es bei 140° C.

Chlorbestimmung:

Angewandte Substanz = 0·2160 gr

Gefundenes Chlorsilber = 0·1763 „

Gefunden 20,14 % Chlor, berechnet 19,43 %.

Von verdünnter Salzsäure wird es nicht verseift, bei anhaltendem Kochen mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler entsteht das

(a-) m-Chlor-o-Toluidinchlorhydrat

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ CH_3\\(2)\ NH_2\cdot HCl\\(5)\ Cl\end{cases}$$

welches röthliche, glänzende Blättchen bildet, sich schwer in kaltem, leichter in viel heissem Wasser löst und aus Alkohol in schillernden, tafelförmigen Blättchen erhalten werden kann.

Beim Versetzen der heissen, wässrigen Lösung mit Soda scheidet sich die freie Basis, das

(a-) m-Chlor-o-Toluidin

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ CH_3\\(2)\ NH_2\\(5)\ Cl\end{cases}$$

als Oel aus, welches mit Wasserdampf destillirt wurde und unter kaltem Wasser erstarrte. Sie wird durch vorsichtiges Abpressen auf Filtrirpapier getrocknet. Sie schmilzt bei 29—30° C. zu einer farblosen, lichtbrechenden Flüssigkeit, welche bei 236—238° C. (uncorr.) unzersetzt bei einem Barometerstand von 730 mm siedet. Im festen Zustande bildet sie weisse, harte, glänzende Krystallblättchen, deren Chlorbestimmung die Formel bestätigt.

Angewandte Substanz = 0·2287 gr
Gefundenes Chlorsilber = 0·2284 „
Gefunden 24,76 % Chlor, berechnet 25,05 %.

Zur Darstellung des p-Dichlortoluols war weder die reine Acetverbindung noch auch die Basis selbst erforderlich, daher wurde das Chlorirungsproduct des o-Acettoluids immer direct durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in das Chlorhydrat der Basis übergeführt, aus welchem nach der Methode von Sandmeyer das Dichlortoluol gewonnen wurde. Hiebei entstand ziemlich viel Kresol, das jedoch durch Natronlauge leicht entfernt werden konnte. Aus 60 gr des Chlorhydrates wurden 42 gr unfractionirtes p-Dichlortoluol erhalten, dessen Siedepunkt sich bei 194° C. bei 745 mm ergab. Es bildet ein wasserhelles, lichtbrechendes Liquidum von angenehmem Geruch und kratzendem Geschmack, das bei 4° erstarrt und zwischen 4° und 5° schmilzt (durch Eintauchen des Thermometers in die schmelzende Substanz gemessen.)

Auch hier versagte die Chlorbestimmung:

Angewandte Substanz = 0·1453 gr
Gefundenes Chlorsilber = 0·2315 „
Gefunden 39,39 % Chlor, berechnet 44,06 %.

Die Verbrennung des Dichlortoluols ergab:

0·2160 gr Substanz lieferten
0·0860 gr Wasser entsprechend 0·00958 gr H.
0·4100 „ Kohlensäure „ 0·11192 „ C.

Gefunden H = 4,29 % berechnet 3,73 %
„ C = 51,76 % „ 52,19 %

Das spezifische Gewicht des p-Dichlortoluols ist 1,2535 bei 20° C.

Durch Erhitzen des p-Dichlortoluols mit Salpetersäure im Rohr wurde die p-Dichlorbenzoësäure erhalten, welche durch die Destillation ihres Natriumsalzes mit Wasserdämpfen von unangegriffenem Dichlortoluol, und nach Fällung des Natriumsalzes mit Salzsäure, mit Zinnchlorür und Salzsäure von etwaiger Nitrosäure befreit wurde.

Nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus mit Wasser verdünntem Alkohol wurde der Schmelzpunkt der Säure bei 153,5° liegend gefunden, während die rohe Säure bei 151° schmolz.

Chlorbestimmung:

Angewandte Substanz = 0·3050 gr
Gefundenes Chlorsilber = 0·4570 „
Gefunden 37,00 % Chlor, berechnet 36,76 %

Mit Baryumcarbonat und Wasser gekocht lieferte die Säure das in schönen Nadeln krystallisirende Baryum-p-Dichlorbenzoat, welches mit $3^1/_2$ Mol. Wasser krystallisirt, wie sich aus folgenden Zahlen ergiebt:

Angewandte Substanz						= 0·8013 gr
Nach 24	stündigem	Stehen	bei	Luftzutritt		= 0·8013 „
„ 4	„	„	über	Chlorcalcium		= 0·8013 „
„ 3	„	„	„	Schwefelsäure		= 0·8004 „
„ 40	„	„	„	„		= 0·7821 „
„ 1	„	Erhitzen	auf	110° C.		= 0·7334 „
„ 1	„	„	„	120—130°		= 0·7179 „
„ 1	„	„	„	130—140°		= 0·7178 „
„ 1	„	„	„	150°		= 0·7178 „

Hieraus ergeben sich 10,42 %, H_2O, für $3^1/_2$ Mol. H_2O sind 10,86 % berechnet.

Baryumbestimmuug:

(Entwässertes Salz) angewandt = 0·5689 gr
Gefundenes Baryumsulfat = 0·2524 „
Gefunden 26,05 % Baryum, berechnet 26,33 %

Es kommt demnach dem Baryum-p-Dichlorbenzoat die Formel

$$\left[C_6H_3\begin{cases}(1)\,COO\\(2)\,Cl\\(5)\,Cl\end{cases}\right]_2 Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$$

zu.

Da es zwar wahrscheinlich, aber keineswegs gewiss war, dass beim Chloriren von o-Acettoluid das Chlor zur Amidogruppe in Para-Stelle tritt, so wurde eine Bestimmung der Stellung der Chloratome in der eben beschriebenen Dichlorbenzoësäure unternommen.

Zu diesem Zweck werden 4 gr der Säure mit Schwefelsäure (3 Vol. englische Schwefelsäure auf 2 Vol. Wasser) in eine schwer schmelzbare Röhre eingeschlossen und auf 220° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei ein fester Körper übergieng, der durch Behandeln mit Ammoniak von mit übergegangener, unzerlegter Dichlorbenzoësäure befreit wurde. Was von Ammoniak nicht aufgenommen wurde, zeigte nach dem Trocknen und Abpressen den Schmelzpunkt 54° C. und ward damit und durch seinen characteristischen Geruch als p-Dichlorbenzol identificirt.

Hiermit ist erwiesen, dass die Constitution der Säure dem Bilde

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\,COOH\\(2)\,Cl\\(5)\,Cl\end{cases}$$

entspricht, und dass beim Chloriren von o-Acettoluid das Chloratom zur Amidogruppe in Para-Stellung tritt.

Eine directe Einführung von Chlor in das o-Toluidin bezw. o-Acettoluid ist bis jetzt meines Wissens nicht versucht worden; indessen scheint das von Beilstein und Kuhlberg[1]) bei der Reduction von o-Nitrotoluol mit Zinn und Salzsäure neben o-Toluidin erhaltene Chlortoluidin identisch zu sein mit dem von mir erhaltenen, wofür die Gleichheit der Schmelz- und Siedepunkte spricht. In seinem Handbuch d. org. Chemie[2]) hat Herr Prof. Dr. Beilstein auch die Constitution seines Chlortoluidins (1. 2. 4.?) fraglich gelassen.

Engelbrecht[3]) hat durch Nitriren von Para-Chlortoluol zwei Nitro-

---

[1]) Annalen, 156. 81.

[2]) Pag. 928.

[3]) Berichte d. deutschen chem. Ges. VIII. 797.

chlortoluole und hieraus zwei Amido-Chlortoluole erhalten, deren eines, von ihm α-Para-Amidochlortoluol genanntes, ebenfalls bei 28—29° und dessen Acetylderivat bei 139—140° schmilzt. Unter Voraussetzung von völlig reinem p-Chlortoluol als Ausgangsmaterial für Engelbrecht konnte seine Verbindung trotz der auffallenden Gleichheit der Schmelzpunkte ihrer Darstellung gemäss nicht identisch mit dem von mir dargestellten (a-) m-Chlor-o-Toluidin, bezw. (a-) m-Chlor-o-Acettoluid sein; doch möge hier auf die Schwierigkeit völlig reines p-Chlortoluol auf einem andern als dem Diazowege zu erhalten, hingewiesen sein.

IV.

Symmetrisches m-Dichlortoluol

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\,CH_3\\(3)\,Cl\\(5)\,Cl\end{cases}$$

und

Symmetrische m-Dichlorbenzoësäure.

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\,COOH\\(3)\,Cl\\(5)\,Cl\end{cases}$$

Da, wie schon erwähnt, eine directe Dichlorirung von p-Acettoluid unthunlich ist, so wurde durch Soda aus dem m-Chlor-p-Toluidinchlorhydrat die Basis abgeschieden und aus dieser mittelst Essigsäureanhydrid das m-Chlor-p-Acettoluid dargestellt, welches den Schmelzpunkt 115° zeigte. Auf diese Weise wurden aus 500 gr p-Toluidin schliesslich 120 gr m-Chlor-p-acettoluid erhalten, welches in 6 Portionen in Eisessig gelöst und unter Kühlung im Becherglas chlorirt wurde, wobei das Ende der Reaction nur am Auftreten von freiem Chlor erkannt, aus der Gewichtszunahme aber kein Schluss auf den Status der Einwirkung gezogen werden konnte. Bei der voraussichtlich geringen Basicität des dichlorirten Toluidins war eine Zersetzung seiner Acetverbindung durch Wasser, welches Salzsäure enthielt, nicht zu befürchten, das Product also mit Wasser versetzt, wo-

bei intensiver Geruch nach, ja geradezu Entwickelung von unterchloriger Säure beobachtet und die Ausscheidung eines gelbgrünen Harzes bewirkt wurde. Die Consistenz dieses Harzes erlaubte das Abgiessen des Wassers und Eisessigs aus den Gefässen, worauf der harzige Rückstand mit Aether behandelt, sich in demselben schwierig löste und nach langsamem Verdunsten desselben in schönen Krystallen sich ausschied. Ich erhielt 45 gr aus 120 gr m-Chlor-p-acettoluid. Dieser neue Körper, das unsymmetrische [1]) m-Dichlor-p-acettoluid

$$C_6H_2\begin{cases}(1)\ CH_3\\(3)\ Cl\\(4)\ NH\cdot COCH_3\\(5)\ Cl\end{cases}$$

zeigt aus Alkohol, worin er auch sehr leicht löslich ist, oder Aether umkrystallisiert den Schmelzpunkt 201° C. und sublimirt bei wenig höherer Temperatur in langen verfilzten, weissen Nadeln, welche in besonderer Grösse und Schönheit beim Krystallisiren aus Alkohol erhalten werden können. Das m-Dichlor-p-acettoluid ist unlöslich in Wasser, löst sich dagegen leicht in Eisessig.

Chlorbestimmung:

Angewandte Substanz = 0·2210 gr

Gefundenes Chlorsilber = 0·2844 „

Gefunden 31,88 % Chlor, berechnet 32,48 %.

Das m-Dichlor-p-acettoluid kann mit alkoholischem Kali nicht verseift werden, ebensowenig gelingt die Abspaltung der Acetylgruppe beim Kochen mit Salzsäure am Rückflusskühler, dagegen leicht beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 100—120° C. Aus 45 gr m-Dichlor-p-acettoluid wurden auf diese Weise nach dem Waschen mit Wasser und Absaugen der Röhreninhalte 30 gr m-Dichlor-p-Toluidin erhalten.

Dieses neue Dichlortoluidin, das unsymmetrische [1]) m-Dichlor-p-Toluidin

$$C_6H_2\begin{cases}(1)\ CH_3\\(3)\ Cl\\(4)\ NH_2\\(5)\ Cl\end{cases}$$

[1]) Zur Nomenclatur cfr. Beilstein, Handbuch d. org. Chem. p. 800.

ist ungemein leicht löslich in Alkohol, wie auch in Aether, es krystallisirt aus Alkohol auf Zusatz von Wasser. Es ist eine schwache Basis, die mit Salzsäure kein Salz zu bilden vermag, mit Wasserdämpfen kaum flüchtig ist; krystallisirt in Nadeln, die bei 60° schmelzen, lange überschmolzen bleiben und sehr leicht beim vorsichtigen, langsamen Sublimiren durch Papier in langen, seideglänzenden, biegsamen Exemplaren erhalten werden können.

Chlorbestimmung:

Angewandte Substanz = 0·0957 gr

Gefundenes Chlorsilber = 0·1564 „

Gefunden 40,31 % Chlor, berechnet 40,30 %.

Aus dieser Basis sollte nun durch Eliminiren der Amidogruppe das Dichlortoluol erhalten werden. Fünf Portionen zu je 5 gr im Kölbchen in absolutem Alkohol gelöst unter Zusatz von 2—3 ccm concentrirter Schwefelsäure wurden mit der erforderlichen Menge Aethylnitrit auf dem Wasserbad erwärmt. Nachdem die Stickstoffentwickelung aufgehört, wurde der Ueberschuss des Alkohols und Aethylnitrits, bezw. Aldehyds abdestillirt und der Rückstand mit Wasserdämpfen übergetrieben. Bei Zusatz von Wasser zu dem abdestillirten Aldehyd trübte sich derselbe und nach einiger Zeit schieden sich nadelförmige Kryställchen aus, während die Destillation mit Wasserdampf ebenfalls einen krystallinischen, auf der Hand schmelzenden Körper, offenbar das gewünschte Dichlortoluol ergab. Dasselbe wurde möglichst vom Wasser befreit, mit Aether ausgeschüttelt und zu der abgehobenen aetherischen Lösung Chlorcalcium gegeben. Nach dreitägigem Zusammenstehen mit Chlorcalcium wurde die Lösung in einen Fractionirkolben gebracht und der Aether zunächst auf dem Wasserbad verjagt, hierauf mit dem Rückstand die fractionirte Destillation vorgenommen. Der Siedepunkt ergab sich bei 195° (uncorr.) liegend bei 729 mm. Das erstarrte schön krystallisirte Destillat wurde durch (äusserst vorsichtig zu vollziehendes) Abpressen von niedriger schmelzenden Beimengungen befreit und zeigte alsdann den glatten Schmelzpunkt 26° C. Im geschmolzenen Zustand farblos und stark lichtbrechend, sehr flüchtig sublimirt es bei gewöhnlicher Temperatur sogar aus bezw. unter Wasser hervor an die Gefässwände. Sein Geruch erinnert entfernt an den der Basis, aus welcher es gewonnen wurde.

Während bei den drei vorher abgehandelten isomeren Dichlortoluolen die Chlorbestimmungen an der Unzerstörbarkeit der Substanzen gescheitert waren, gelang eine Bestimmung bei dem soeben erwähnten Dichlortoluol nach 10tägigem Erhitzen in einer möglichst sorgfältig zugeschmolzenen Röhre mit concentrirter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,54 und Silbernitrat

Angewandte Substanz = 0·2614 gr
Gefundenes Chlorsilber = 0·4660 „
Gefunden 44,08 % Chlor, berechnet 44,06 %.

(Aus 25 gr der Basis waren 8 gr Dichlortoluol erhalten worden.) Von dem (s-) m-Dichlortoluol

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ CH_3\\(3)\ Cl\\(5)\ Cl\end{cases}$$

wurden 2 gr in 2 Röhren mit Salpetersäure eingeschlossen. Die Oxydation gieng bei 130° schwierig und unvollständig, bei 170° fast quantitativ vor sich; die erhaltene Säure wurde wie die drei andern Isomeren gereinigt und zeigte nach dem Krystallisiren aus Alkohol, worin sie sehr leicht löslich ist, den Schmelzpunkt 182—182,5°. Aus mit Wasser verdünntem Alkohol krystallisiren erst nur unscheinbare Flocken, die aber nach wochenlangem Stehen mit der Lauge in lange Nadeln übergehen. Die symmetrische m-Dichlorbenzoësäure

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ COOH\\(3)\ Cl\\(5)\ Cl\end{cases}$$

sublimirt bei wenig über dem Schmelzpunkt liegender Temperatur in langen, weissen, biegsamen Krystallnadeln.

Chlorbestimmung:
Angewandte Substanz = 0·1093 gr
Gefundenes Chlorsilber = 0·1623 „
Gefunden 36,67 % Chlor, berechnet 36,76 %.

Das Baryumsalz krystallisirt in wasserhaltigen atlasglänzenden, zarten weissen Blättchen.

Zur Feststellung des Ortes der Chloratome in der (s-) m-Dichlorbenzoësäure wurden zwei Röhren mit je $1^1/_2$ gr der Säure und etwa

10 ccm Schwefelsäure (3 Vol. englische Schwefelsäure : 2 Vol. Wasser) eingeschmolzen und 4 Tage lang auf 220° erhitzt, wobei jedoch beim Oeffnen der Röhren ein Auftreten von Kohlensäure und von Dichlorbenzol nicht beobachtet werden konnte. Beim Destilliren der Röhreninhalte mit Wasserdampf gieng ein fester Körper über, der sich auch durch seinen Schmelzpunkt als unangegriffene Dichlorbenzoësäure erwies.

Obwohl nun ein experimenteller Beweis für die Stellung der Chloratome nicht erbracht ist, so liegt vielleicht eben in der Unzersetzbarkeit dieser Dichlorbenzoësäure eine Stütze für die Annahme ihrer Constitution, indem für verschiedene Verbindungen der Metareihe ein ähnliches Verhalten beobachtet ist (cfr. Lellmann Berichte XVII. 2720).

Ausserdem darf wohl aus Analogie mit dem entsprechenden Bromderivat geschlossen werden, dass beim weiteren Chloriren von m-Chlor-p-acettoluid das neueintretende Chloratom sich neben die $NH \cdot COCH_3$ Gruppe und nicht in die zwei noch einzig möglichen Meta-Stellungen zu ihr begiebt, wofür auch die sonst beobachtete Abneigung der Amidogruppe mit Halogenen Metaderivate zu bilden spricht, dass also der Dichlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt 182—182,5° die Constitution

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\,COOH\\(3)\,Cl\\(5)\,Cl\end{cases}$$

zukommt.

Die besprochene Säure hätte wohl auch auf andere Art gewonnen werden können. Das (a-) m-Chlor-o-Acettoluid hätte bei weiterem Chloriren ein m-Dichlor-o-Acettoluid von der Constitution

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\,CH_3\\(2)\,NH \cdot COCH_3\\(3)\,Cl\\(5)\,Cl\end{cases}$$

geben müssen, woraus nach dem Verseifen und Diazotiren das (s-) m-Dichlortoluol hätte erhalten werden können.

Es wurde daher ein Theil (a-) m-Chlor-o-acettoluid in Eisessig gelöst und chlorirt, was scheinbar gut von Statten gieng, das Product entwickelte beim Versetzen mit Wasser (unerklärlicher Weise, wie dies auch beim (a-) m-Dichlor-p-acettoluid beobachtet wurde) ziemlich energisch unterchlorige Säure. worauf sich ein grünes Harz ausschied, das sich in

Alkohol löste und nach dem Verdünnen desselben mit Wasser in weisslichen Nädelchen krystallisirte, die den Schmelzpunkt 181° zeigten. Leider konnte wegen Mangels an Material und schlechter Ausbeute an eine Fortsetzung des Versuchs nicht gedacht werden.

V.

Zur Darstellung des

benachbarten o-Dichlortoluols

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ CH_3\\(2)\ Cl\\(3)\ Cl\end{cases}$$

beziehungsweise der daraus abgeleiteten Dichlorbenzoësäure boten sich zwei Wege dar:

Darstellung von reinem o-Kresol aus o-Toluidin, Nitrirung desselben, wobei nur das eine Nitroderivat[1]), das benachbarte m-Nitro-o-Kresol

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ CH_3\\(2)\ OH\\(3)\ NO_2\end{cases}$$

das ein fester bei 69,5° schmelzender Körper ist, neben wenig des flüssigen (a-) m-Nitro-o-Kresols[2]) entsteht. Das (v-) m-Nitro-o-Kresol sollte dann mit Phosphorpentachlorid behandelt die Hydroxylgruppe gegen Chlor und nach Reduction der Nitro- zur Amidogruppe auch diese nach der bekannten Sandmeyer'schen Reaction gegen Chlor austauschen.

Auf Anrathen von Herrn Dr. Lellmann wurde von dieser Methode als zu umständlich Abstand genommen und folgendermassen verfahren.

Das von der Bad. Anilin- und Sodafabrik als „reinst" bezogene o-Toluidin wurde zu weiterer Reinigung acetylirt, wobei 1 K. o-Toluidin nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser 500 gr o-Acettoluid ergab. Dieses wurde mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler erhitzt und

---

[1]) Neville u. Winther, Ber. 15. 2978 geben den Schmelzpunkt zu 94,6 bis 95° an.

[2]) Rapp, Annalen 224. 175 hat kein flüssiges Nikrokresol erhalten können.

das gebildete Chlorhydrat zur Trockene verdampft, sodann wieder in Wasser gelöst und durch Soda o-Toluidin abgeschieden, welches mit Wasserdampf destillirt wurde. Das Destillat — da eine Trennung des o-Toluidins vom Wasser bei des ersteren geringem spezifischen Gewicht mittelst Scheidetrichter nicht wohl angieng — sammt Laugen auf dem Wasserbad mit Schwefelsäure versetzt, ergab nach dem Verdampfen zur Trockene das normale o-Toluidinsulfat

$$\left[C_6H_4\begin{cases}(1)\,CH_3\\(2)\,NH_2\end{cases}\right]_2SO_4H_2$$

wie die Schwefelsäurebestimmung zeigte.

Angewandte Substanz . = 0·2790 gr

Gefundenes Baryumsulfat = 0·2118 „

Gefunden 31,26 % H_2SO_4, berechnet 30,96 % H_2SO_4.

Aus dem Sulfat wurde nach Neville und Winther[1]) die Sulfonsäure dargestellt zufolge der Gleichung

$$\left[C_6H_4\begin{cases}(1)\,CH_3\\(2)\,NH_2\end{cases}\right]_2SO_4H_2 = C_6H_3\begin{cases}(1)\,CH_3\\(2)\,NH_2\\(5)\,SO_2OH\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}(1)\,CH_3\\(2)\,NH_2\end{cases}$$

wobei um das entstehende o-Toluidin der Sulfurirung ebenfalls zugänglich zu machen, das halbe Aequivalentgewicht englische Schwefelsäure zugefügt und das Salz in einem Porcellanschälchen auf dem Paraffinbad so lange auf 230° erhitzt wurde, bis die anfangs geschmolzene Masse erstarrte.

Die rohe Säure hatte Amethystfarbe, die Lösung in heissem Wasser zeigte dieselbe Farbe, welche beim Kochen mit Thierkohle heller wurde, die Säure krystallisirte in zarten rein weissen Nädelchen.

Aus dieser Säure sollte beim Chloriren ein Derivat von der Constitution $C_6H_2\begin{cases}(1)\,CH_3\\(2)\,NH_2\\(3)\,Cl\\(5)\,SO_2OH\end{cases}$ entstehen, woraus durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr die $SO_2\cdot OH$-Gruppe zu eliminiren und sodann die Amidogruppe in bekannter Weise durch Chlor zu ersetzen gewesen wäre.

---

[1]) Berichte d. deutschen chem. Ges. XIII. 1941.

In dieser Absicht wurden 5 gr der Säure in Wasser gelöst und Chlor eingeleitet 1.9 gr, was durch Wägung constatirt wurde. Eine zweite Portion wurde erst mit Soda neutralisirt, wodurch das Auskrystallisiren der Säure aus der kalt gehaltenen Lösung vermieden wurde und dann chlorirt; die Gewichtszunahme betrug 1,9 gr. Das sofort beim Eintreten der ersten Chlorblasen sich dunkel braunroth färbende und im Verlauf der Reaction sich noch mehr verdunkelnde Product wurde durch Aether von einem chinonartigen Körper[1]) befreit, mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft, wobei neben dem Geruch nach Salzsäure intensiver Chinongeruch wahrgenommen wurde.

Die Darstellung des Baryum- und des Kupfersalzes wie auch der freien Säure aus dem erhaltenen Chlorirungsproducte, ebenso eine Diazotirung desselben misslangen vollständig; es wurde deshalb auf die Gewinnung des (v-) o-Dichlortoluols beziehungsweise der entsprechenden Dichlorbenzoësäure verzichtet.

Ein Ausgangsmaterial für diese Substanzen bietet wohl das neue (v-) m-Nitro-o-Toluidin von Würthner[2]).

VI.

Versuch zur Darstellung der benachbarten m-Dichlorbenzoësäure

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ COOH\\(2)\ Cl\\(6)\ Cl\end{cases}$$

Obwohl Wachendorff[3]) auf p-Nitrotoluol 2 Mol. Antimonpentachlorid resultatlos hatte einwirken lassen, so war doch zu erwarten, dass auf das fertige o-Chlor-p-Nitrotoluol mit 1 Mol. Antimonpentachlorid einzuwirken, nicht erfolglos bliebe.

Es wurden daher 20 gr des o-Chlor-p-Nitrotoluols mit 50 gr Antimon-

1) Annalen 181. 212.
2) Inaugural-Dissertation, Tübingen 1884. p. 74.
3) Annalen 185. 276.

pentachlorid erhitzt, analog der Darstellung der monochlorirten Verbindung, wobei allerdings massenhaft Salzsäure entwich aber weiter nichts als ein braunes indifferentes Oel, wie es auch Wachendorff erhalten, resultirte.

Der Versuch wurde daher mit denselben Gewichtsmengen dahin abgeändert, dass unter Einleiten von Chlor in die Mischung des Antimonpentachlorids und des Chlornitrotoluols, zugleich unter Erwärmen auf dem Wasserbad operirt wurde. Nach zweistündiger Einwirkung wurde der Kolbeninhalt in kalte Salzsäure gegossen, wobei er erstarrte. Eine kleine Menge des von Salzsäure gereinigten Körpers wurde aus Alkohol krystallisirend in zarten schwefelgelben Nädelchen erhalten. Getrocknet zeigte eine auf dem Uhrglas geschmolzene Probe die Erscheinung, beim Erkalten nicht krystallinisch sondern amorph zu erstarren, sich unter dem Messer wie Wachs anzufühlen und ebenso schneiden zu lassen. Die Befürchtung lag nahe, dass noch monochlorirte Substanz zugegen sein möchte, da eine Schmelzpunktsbestimmung dieses eigentümlichen, wachsartigen Körpers zeigte, dass er von 65 bis 95° im Schmelzen blieb. Die Gesammtmenge wurde zur Entfernung von monochlorirtem Nitrotoluol mit Wasserdampf destillirt. Das aus Alkohol unkrystallisirte Destillat schmolz zwischen 65°—75°, woraus man schliessen konnte, es beim Rückstand der Destillation mit dem Dichlornitrotoluol zu thun zu haben. Dieser Rückstand war amorph, gelb, wachsartig, krystallisirte aber aus Alkohol in gelblichen seideglänzenden sehr zarten nadelförmigen Gebilden, welche zwischen 95° und 124° schmolzen.

Ein Blick in die Natur dieser Substanz brachte eine

Chlorbestimmung:

Angewandte Substanz = 0·1739 gr
Gefundenes Chlorsilber = 0·3118 „
Gefunden 44,34 % Chlor
für 2 At. Chlor sind berechnet 34,4 %
„ 3 „ „ „ „ 51,6 %

woraus hervorgieng, dass ein Gemisch von verschiedenen, vielleicht mono- bis tetra-chlorirten Nitrotoluolen vorlag.

Noch wurde versucht, durch Erhitzen von o-Chlor-p-Nitrotoluol mit

der berechneten Menge Antimonpentachlorid auf 100° im zugeschmolzenen Rohr zu dem Dichlornitrotoluol zu gelangen, allein vergebens.

Ein Versuch das o-Chlor-p-Nitrotoluol zu nitriren oder mittelst des Trinitrotoluols[1]) von Wilbrand zu dem gewünschten Präparat zu gelangen, wurde als durch fortgesetztes partielles Reduciren und Diazotiren zu zeitraubend und schwerfällig unterlassen und auf das (v-) m-Dichlortoluol etc. verzichtet.

Dass der Schultz'schen Säure vom Schmelzpunkt 126,5° C. nicht die Constitution

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ COOH\\(2)\ Cl\\(5)\ Cl\end{cases}$$

zukommt, ist durch die Darstellung dieser Säure mit dem Schmelzpunkt 153,5° erwiesen. Demnach bliebe unter den beiden von Schultz für seine γ-Säure vermutheten Möglichkeiten nur noch die, das sie die Constitution

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ COOH\\(2)\ Cl\\(3)\ Cl\end{cases}$$

hätte, was Schultz auch der Einheitlichkeit seines Trichlortoluols wegen folgern zu müssen glaubt. Beilstein[1]) nimmt übrigens für diese Säure die wahrscheinlichere Constitution $COOH:Cl:Cl = 1:2:6$ an.

Um hierüber Aufschluss zu erhalten, wurden 24 gr der von der Schultz'schen Arbeit noch übrigen nicht reinen, sondern von 118° bis 126° schmelzenden Säure, die mir gütigst zur Verfügung gestellt war, in 6 schwer schmelzbare Röhren mit Schwefelsäure eingeschlossen und 5 Tage lang auf 240° erhitzt, wobei noch mindestens drei Vierteile der Säure unangegriffen blieben. Die Destillation der Röhreninhalte mit Wasserdampf ergab eine nicht unbeträchtliche Menge eines nach dem Geruch als Dichlorbenzol anzusprechenden Oeles.

Da das o- und m-Dichlorbenzol, um die es sich nur ja handeln konnte, Flüssigkeiten von sehr nahe beisammen liegenden Siedepunkten

[1]) Handbuch, pag. 1111.
[2]) Handbuch, pag. 1111.

(179° und 172°) sind, überdies die erhaltene Menge zur Destillation nicht ausgereicht hätte, wurde das Product zur Indentificirung nitrirt mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,54. Beim Eingiessen des Nitroproduktes in Wasser schied sich ein Oel aus, das mit Wasserdampf destillirt wurde, ohne jedoch zu erstarren, was doch zu erwarten gewesen wäre. Der Nitrokörper wurde möglichst vom Wasser befreit und in eine Kältemischung von Kochsalz und Eis gebracht, worin ein kleiner Theil erstarrte, der vom weitaus grösseren flüssig gebliebenen getrennt den Schmelzpunkt 29° zeigte, was dem Schmelzpunkt des (a-) m-Dichlornitrobenzols

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ Cl\\(3)\ Cl\\(4)\ NO_2\end{cases}$$

welches bei 33° schmilzt, ziemlich nahe kommt. Durch Umkrystallisiren hoffte ich die Substanz reiner und damit den Schmelzpunkt höher zu erhalten, was sich indessen nicht bestätigte. Nach 14tägigem Stehen der alkoholischen Lösung hatten sich zwar Krystallnadeln ausgeschieden, dieselben zeigten aber auch jetzt noch den (merkwürdigerweise glatten) Schmelzpunkt 29° C.

Hieraus und aus der beträchtlichen Menge flüssigen Dichlornitrobenzols — wenn dem flüssigen Product dieser Name überhaupt zukommt — ist zu entnehmen, dass die γ-Dichlorbenzoësäure von Schultz wahrscheinlich keinen einheitlichen Körper repräsentirt, womit auch die Einheitlichkeit des Schultz'schen Trichlortoluols in Frage gestellt ist.

Dass das von Beilstein und Kuhlberg[1]), von Limpricht[2]), von Aronheim und Dietrich und zuletzt von Schultz dargestellte Trichlortoluol factisch nicht die einzige beim Trichloriren von Toluol auftretende Isomere sei, hat neuerdings Ed. Seelig[3]) nachgewiesen, dem es gelang ein neues bei 41° C. schmelzendes Trichlortoluol neben dem bekannten vom Schmelzpunkt 82° C. zu isoliren.

Die von Beilstein[4]) ausgesprochene Vermuthung, dass der β-Di-

---

[1]) Annalen 146. 317—333.
[2]) Annalen 139. 326.
[3]) Inaugural-Dissertation, Freiburg i. Br. 1884 und Berichte XVIII. 421.
[4]) Berichte VIII. 815.

chlorbenzoësäure zwei Körper zu Grunde liegen müssen, dass demnach Beilstein die Säure[1])

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\,COOH\\(2)\,Cl\\(5)\,Cl\end{cases}$$

vom Schmelzpunkt 150°, bezw. 153°; Schultz die Säure

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\,COOH\\(2)\,Cl\\(4)\,Cl\end{cases}$$

vom Schmelzpunkt 156° bezw. 158° als β-Dichlorbenzoësäure in Händen hatten, findet in der vorliegenden Arbeit Bestätigung. Bei den nahe beisammen liegenden Schmelzpunkten und sonst nicht besonders hervortretenden Verschiedenheiten der p- und (a-) m-Dichlorbenzoësäure, lag ein Vermengen beider Säuren nahe, wie auch Beilstein die Schmelzpunkte 150° (B.); 156° (Sch.) für die (a-) m-Dichlorbenzoësäure (1. 2. 4?) in seinem Handbuch pag. 1110 angiebt.

Von den 6 möglichen Dichlorbenzoësäuren ist durch die vorliegende Arbeit die Constitution und Darstellung von vieren, nemlich der

(a-) o-Dichlorbenzoësäure $C_6H_3\begin{cases}(1)\,COOH\\(3)\,Cl\\(4)\,Cl\end{cases}$

vom Schmelzpunkt 201°

(a-) m-Dichlorbenzoësäure $C_6H_3\begin{cases}(1)\,COOH\\(2)\,Cl\\(4)\,Cl\end{cases}$

vom Schmelzpunkt 158°

p-Dichlorbenzoësäure $C_6H_3\begin{cases}(1)\,COOH\\(2)\,Cl\\(5)\,Cl\end{cases}$

vom Schmelzpunkt 153°

(s-) m-Dichlorbenzoësäure $C_6H_3\begin{cases}(1)\,COOH\\(3)\,Cl\\(5)\,Cl\end{cases}$

vom Schmelzpunkt 182,5°

---

1) Annalen 179. 293.

festgestellt und ein eventueller Weg zur Gewinnung der beiden noch fehlenden, wenigstens theoretisch interessanten, der

(v-) o-Dichlorbenzoësäure $C_6H_3\begin{cases}(1)\,COOH\\(2)\,Cl\\(3)\,Cl\end{cases}$

und

(v-) m-Dichlorbenzoësäure $C_6H_3\begin{cases}(1)\,COOH\\(2)\,Cl\\(6)\,Cl\end{cases}$

angedeutet, auf deren Darstellung ich leider aus den angegebenen Gründen verzichten musste.